

photoelectrolytic processes assocd. with the impurity doped crystals are discussed.

87. 159134q *New in Life, Science, and Technology. Construction and Architecture Series, No. 13: Corrosion in Industrial Construction and Protection from It.* (Novoe v Zhizni, Nauke, Tekhnike. Seriya Stoitstvo i Arhitektura, No. 13: Korroziya v Promyshlennom Stroitelstve i Zashchita ot Nej). Ivanov, F. M. (Znanie: Moscow, USSR). 1977. 64 pp. rub 0.12.

87. 159135r *Electrolytic and Chemical Conversion Coatings: A Concise Survey of Their Production, Properties and Testing.* Biestek, Tadeusz; Weber, Jerzy (Portcullis Press: Bexhill, Eng.). 1976. 432 pp. £17. Translated from Polish.

87:159136s **Electro polishing device.** Damgaard, Lavritz
Guidmund (Struers K/S) Ger. Offen. 2,651,339 (Cl.
C25F7/00), 26 May 1977, Dan. Appl. 75/5,102, 12 Nov 1975,
10 pp. The electro-polishing bath is loosely covered, and this
cover has an opening through which the bath contacts the object
to be polished, and may contain a 2nd opening to permit gas to
escape. The bath is stirred magnetically, and rests on spacers
between it and an outer container. The bath has a hole in the
bottom so that electrolyte can pass from the bath to the outer
container. The cooling jacket can either be around the outside
of the container, or around the outside of the bath (and thus
inside the container). *J. P. Burridge*

87: 1591377 **Sealing of anodized aluminum**. Unta, Ioshyuki
 Japan. '77 06-258 (CL C25D11/18), 21 Feb 1977 Appl.
 70/41,470, 15 May 1970; 2 pp. Division of Japan. Koho 74
 46,222. Anodized Al and its alloys are electrochem. sealed using
 a.c. or periodic polarity reversal d.c. in an alk. soln. contg. inorg.
 acid salt(s) of polyvalent (≥ 2) metal(s) and alumine. The sealed Al
 and its alloys exhibit good corrosion resistance. Thus, Al
 was anodized in an aq. 10% H_2SO_4 soln. (at $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ for 30 min) was
 washed well, then a.c. electrolytically treated in an aq. soln.
 contg. 0.5% Co phosphate and 3% NH_3 at 20 V for 3 min, then
 washed, and dried at 50°. The sealed Al had better corrosion
 resistance than the control which was sealed in aq. 3% H_2SO_4
 soln. contg. 0.5% Co phosphate.

Best Available Copy

⑥ I. nt. Cl².
C 25 D 11/18
C 25 D 11/20
C 25 D 13/04//
B 05 D 3/00
B 05 D 7/14

⑦日本分類
12 A 49
12 A 42
24(7) A 12
24(7) B 4

⑧日本国特許庁

⑨特許出願公告

昭52-6258

特許公報

⑩公告 昭和52年(1977)2月21日

庁内登録番号 6567-42

発明の数 1

(全2頁)

1

⑪アルミニウムの封孔処理方法

⑫特 願 昭47-116338
⑬出 願 昭45(1970)5月15日
⑭特 願 昭45-41470の分割
⑮発明者 出願人に同じ
⑯出願人 太田徵行
松戸市松戸新田17の109

発明の詳細な説明

本発明は電解酸化したアルミニウムを水溶性2価以上の金属の無機酸塩にアミンを加えたアルカリ水溶液に浸漬して電極電解することを特徴とするアルミニウムの封孔処理方法に関するものである。

電解酸化したアルミニウムをたとえば、ニッケル、コバルト、クロム、銅、カドミウム、チタン、マンガン、モリブデン、カルシウム、マグネシウム、バナジウム、金、銀、鉛、亜鉛の硝酸、硫酸、硫酸、酢酸、酒石酸、クロム酸、リン酸の塩即ち、水溶性2価以上の金属塩の酸性液を電解液として交流電解して、酸化皮膜の封孔内に金属塩を吸着して、金属の酸化物又は水酸化物として不溶性にして蓄積し、着色すると共に封孔する方法は、特公昭38-1715により知られており、25世界的に有名な特許である。

ところが、この方法は酸性液中で交流電解するため、封孔内に金属塩が吸着して酸化物又は水酸化物となつて析出蓄積して着色すると共に封孔も行なわれるが、多量の酸も吸着される。このため、30交流電解後よく水洗して乾燥すると、残存する酸により、封孔した金属酸化物又は水酸化物が再溶解して表面に浸出し、著しく変色又は脱色するだけでなく、封孔効果も消滅し、耐食性が劣化する欠点がある。

又電解着色後、これをよく水洗し、水性塗料中で電着塗装すると、酸が塗料中に浸出して塗料を

劣化させるだけでなく、封孔内の封孔した金属酸化物又は水酸化物は酸と相乗効果をあらわし、電気化学的に更に激しく再溶解して金属イオンとなり封孔外にとびだし、脱色又は変色すると共に、5塗料を更に劣化させ、塗膜が異常となり、金属酸化物又は水酸化物による封孔効果も消滅し、塗膜が傷ついたり、剝離したりすると、耐食性が著しく悪化する。

又電解着色後熱水中で処理して、酸化アルミニウムの水和化物を形成させて更に水和封孔しようとしても、酸は封孔を妨害する性質があるため、封孔が行なわれにくい。

本発明はこれらの欠点を解決したものである。即ち、特公昭38-1715のように、2価以上の金属塩の酸性水溶液中で、電解酸化したアルミニウムを交流電解するのではなく、水溶性の2価以上の金属の無機酸塩にアミンを適量的に加えたアルカリ性水溶液中で電極電解する方法である。

アミンを使用した理由は、アミンが弱アルカリ性で揮発性であるという性質を利用し、酸を使用することの弊害をなくし、封孔内の金属酸化物又は水酸化物の析出蓄積を大として、封孔をより容易に大とし、水溶性塗料の水溶化を大として安定性を大とし、しかも、余分のアミンは揮発して、酸化皮膜より自然に除去することができ、耐食性が向上するからである。

水溶性2価以上の金属の無機酸塩のアミンアルカリ性水溶液中で電極電解すると、金属塩が吸着されて酸化物又は水酸化物となつて析出蓄積して封孔するが、アミンも同時に吸着されるため、酸性液を使用した場合に比し、この析出蓄積による封孔が極めて大となる。しかも、封孔した金属酸化物又は水酸化物の放置中における再溶解がなく、変色したり又は脱色したりすることがないため、35これをよく水洗して乾燥しただけで従来品より、十分に耐食性のすぐれた製品となる。

又電解着色後よく水洗し、これを水性塗料中で

2

3

電着塗装すると、微孔内には既に酸が存在せず、塗料が安定化するアミンが吸着しているため、アミンが塗料中に浸出しても劣化する事がない。又電着時、微孔内に析出蓄積して封孔した金属酸化物又は水酸化物の再溶解も殆どなくなり、変色又は脱色も少く、微孔内の封孔の消滅もなくなり、その上電着によるレジン塗膜による外部からの封孔も加わって、塗膜の平滑な着色度および耐食性にすぐれた電着製品となる。又塗膜が傷ついたり、又は剥離しても、従来品のように耐食性が悪化することはない。

又電極電解後これを熱水中等で処理して、更に水和封孔させると、封孔を促進するアミンが微孔内に存在するため、封孔が著しく促進される。

水溶性2価以上の金属塩としては、前記特公昭38-1715に使用されているものが普通であり、たとえば、亜鉛、カドミウム、コバルト、銅、ニッケル等が適当であり、無機酸は硫酸、硝酸、リン酸、クロム酸等の通常の酸が適当である。

金属塩は0.1~20%位が普通である。

アミンはメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン等の通常のアミン又はアンモニアが適当である。

アミンは大体20%以下で使用される。

電解は交流電解、又は陽極電解と陰極電解のくり返し電解、交直併用電解等の交換電解が適当であるが、交流電解が最も好しい。電圧の大きさは、大体2~80Vで、時間は1秒から10分位が適当である。

水性塗料は水溶性のものが最も好しい。水性塗料はアミンでアルカリ性にしておくこと、および親水性溶剤を加えて水溶化を助けることが好しい。

本発明は電解酸化したアルミニウムに卓効があるが、無数の多孔質を有する電導体、化成処理したアルミニウム、マグネシウム等にも効果がある。

実施例 1

4

10%硫酸中で1A/dm²の電流密度で30分陽極酸化したアルミニウムを水洗し、0.5%のリン酸コバルト、3%のアンモニアを加えた水溶液に浸漬し、20Vで3分交流電解した。これを軽く水洗し、50℃で乾燥した。

これは、3%のアンモニアの代りに、3%の硫酸にした他は全く同一にしてテストしたものに比し、変色はなく、耐食性にも著しくすぐれていた。

実施例 2

10%硫酸中で1A/dm²の電流密度で30分陽極酸化したアルミニウムを水洗し、0.5%の硝酸ニッケル、5%のジエタノールアミンを加えた水溶液に浸漬し、7Vで3分交流電解した。これを軽く水洗した後、pH 9.0にトリエチルアミンで10%水溶性アクリルレジン塗料に浸漬し、140Vで2分陽極電着した。水洗後200℃で10分加熱硬化した。

これは、5%のジエタノールアミンの代りに、5%の硫酸にした他は全く同一にしてテストしたものに比し、塗料の劣化はなく、塗膜は平滑で変色もなく、塗膜剥離後の耐食性も著しくすぐれていた。

又製品の耐食性にもすぐれていた。

実施例 3

10%硫酸中で1A/dm²の電流密度で30分陽極酸化したアルミニウムを水洗し、0.5%の硫酸ニッケル、4%のトリエチルアミンを加えた水溶液に浸漬し、20Vで5分交流電解した。これを95℃の熱水中で10分更に処理した。

これは、4%のトリエチルアミンの代りに、4%の硫酸にした他は全く同一にしてテストしたものに比し、変色はなく、耐食性にも著しくすぐれていた。

⑤特許請求の範囲

1 電解酸化したアルミニウムを水溶性2価以上の金属の無機酸塩にアミンを加えたアルカリ性水溶液に浸漬して交換電解することを特徴とするアルミニウムの封孔処理方法。